Amidobenzoësäure

aus

Chlordracyl- und Chlorsalylsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

an der

Georgia Augusta

von

Rudolf Biedermann

aus Uslar.

AGAD. BIBL.

Göttingen, 1868.

Druck der Dieterichschen Univ.-Buchdruckerei.

(W. Fr. Kaestner).

Vorliegende Arbeit, welche ich hiermit einer hohen philosophischen Facultät als Inaugural-Dissertation vorzulegen die Ehre habe, wurde auf Veranlassung des Herrn Dr. Hübner unternommen. Es freut mich, demselben an dieser Stelle für das meiner Ausbildung im Laboratorium geschenkte Interesse, sowie für die stets bereitwillige Unterstützung bei vorliegender Arbeit meinen innigen, aufrichtigen Dank auszusprechen.

Wenn etwas die Fortschritte der organischen Chemie während der letzten 10 Jahre evident beweist, so ist es die Nothwendigkeit, in der sich die Chemiker befinden, die Grenzen zu erweitern, die Gerhardt und Williamson durch die Aufstellung der Typentheorie für lange Zeit den Forschungen gesteckt zu haben schienen. Besonders Ersterer stellte den Satz hin, dass die chemischen Formeln nur Formeln von Reaktionen wären, und dass die wahre Constitution der Körper uns stets ein Geheimnis bleiben würde. Die Entdeckung zahlreicher isomerischer Körper, oft wenig von einander in ihren Eigenthümlichkeiten verschieden, machte es nun aber natürlicher Weise erforderlich, diese Isomerieen durch Formeln auszudrücken. Die neuen Ideeen über die Valenz und wechselseitige Sättigung der Atome, die von Williamson, Kekulé u. A. in die Wissenschaft eingeführt worden sind, geben uns ein Mittel an die Hand, ein Problem zu lösen, das bis dahin für unlöslich gegolten hat. Dies Problem besteht nicht darin, die geographische Stellung der Atome zu bestimmen, ihre Stellung im Raume, sondern vielmehr die Beziehungen, in denen sie zu einander stehen, zu erläutern, Beziehungen, die oft den grössten Einfluss auf die Eigenthümlichkeiten der Körper ausüben. Bei den immer zahlreicher werdenden Körpern, für welche wir solche Formeln mit grosser Wahrscheinlichkeit aufstellen können, zeigen sich uns deren Eigenthümlichkeiten, ihre innere Constitution, ihre Wechselwirkungen mit andern, in überraschend klarer Weise. Kekulé's sinn-

reiche und ungezwungene Theorie für die Gesammtheit der unter dem Namen der aromatischen bekannten Körper zeigt uns in hervorragender Weise den Werth der Constitutionsformeln. Vor Allem ist sie bemerkenswerth dadurch, dass sie eine so grosse Anzahl isomerischer Körper voraussehen lässt, eine Anzahl, die so beträchtlich ist, dass sie bei Manchen Zweifel an dem Werth und der Wahrscheinlichkeit der Hypothese erwecken könnte.

Kekulé's Ansichten über die Isomerieen der aromatischen Körper bestehen in folgenden einfachen Betrachtungen. In allen aromatischen Körpern ist ein gemeinsamer Kern von 6 Atomen des vierwerthigen Kohlenstoffs, die abwechselnd mit einer oder zwei Wertheinheiten unter sich verbunden sind. Hierdurch unterscheiden sie sich von der Gruppe der Fettkörper, in der die Kohlenstoffatome loser mit einander verbunden sind, indem sie, immer nur durch eine Wertheinheit unter sich verknüpft, keinen Kern, sondern eine Kette bilden.

Sind die noch zurückbleibenden 6 Wertheinheiten des Kerns durch 6 Atome des einwerthigen Wasserstoffs gesättigt, so hat man das Benzol, die einfachste aromatische Verbindung. Durch Substitution der einzelnen Wasserstoffatome durch die verschiedenen einwerthigen Elemente oder Radikale lässt sich dann das ganze Gebäude der aromatischen Verbindungen aufrichten. Enthalten nun 2 aromatische Körper verschieden zusammengesetzte einwerthige Radikale oder Seitenketten, so zwar, dass die Summe der durch die Seitenketten zugeführten Elemente dieselbe ist, so sind sie isomer; z. B.

$C^6H^5(CO.OH)$ und $C^6H^4.OH.COH$

Benzoësäure Salicylige Säure oder

$C^6H^5(C^2H^5)$ und $C^6H^4(CH^3)^2$

Aethylbenzol Dimethylbenzol.

Ferner sieht man nun leicht, dass die Seitenketten auch gleich zusammengesetzt sein dürfen, wenn nur ihre Stellung im Benzolkern eine verschiedene ist.

Hierbei entsteht die Frage, ob die 6 noch freien

Verwandtschaftseinheiten des Benzolkerns gleichwerthig sind oder nicht. Wäre das letztere der Fall, so würden die Isomerieen sehr oft veranlasst werden durch die Verschiedenheit der absoluten Stellung jener den H des Benzolkerns ersetzenden Elemente oder Seitenketten, und es würde die Möglichkeit einer ausserordentlich grossen Anzahl isomerer Modificationen gegeben sein. Bis jetzt liegen über den Werth oder Unwerth dieser Hypothese noch keine Untersuchungen vor.

Setzen wir die völlige Gleichwerthigkeit der Orte der 6 Wasserstoffatome des Benzols voraus, so können wir die Existenz isomerer Modifikationen mit gleich zusammengesetzten Seitenketten nur durch die Verschiedenheit der relativen Stellung erklären, welche die H ersetzenden Seitenketten im Benzolkern einnehmen.

Diese Betrachtung setzt uns nun auch in den Stand, die Anzahl aller nach dieser Theorie möglichen isomeren Modifikationen vorauszusagen. Für ein Benzolderivat von der Zusammensetzung C^6H^4AB z. B. sind der Theorie gemäss 3 Modifikationen möglich, nämlich:

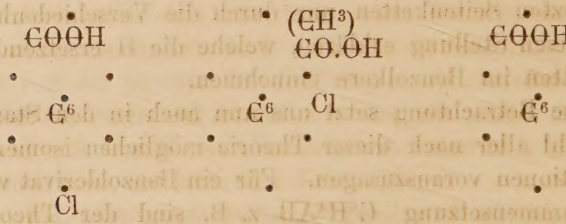
$$C^6H^4AB;\quad C^6H^3AHB;\quad C^6H^2AH^2B.$$

Alle andern möglichen Combinationen fallen mit einer dieser drei Möglichkeiten zusammen unter Voraussetzung der Gleichwerthigkeit der 6 Wasserstoffatome im Benzol, und wenn man berücksichtigt, dass es einerlei ist, wenn die Ordnung AB umgekehrt wird in BA.

Die drei hiernach möglichen isomeren Modifikationen kennt man z. B. für ein Benzolderivat mit zwei verschiedenen Seitenketten von der Zusammensetzung $C^6H^4.Cl.C\overline{OO}H$, welches die Zusammensetzung der Chlorbenzoësäure, Chlordracylsäure und Chlorsalylsäure ist.

Die Entstehung solcher Isomerieen wird vollständig erklärt durch die Anschauungsweise Kekulés, welcher annimmt, dass sich beim Eintritt eines z. B. negativen Bestandtheils in eine Verbindung, die einen gleichartigen ebenfalls negativen Bestandtheil schon enthält, dieser hinzutretende negative Bestandtheil sich von dem schon vor-

handenen möglichst entfernt einschalten muss, und dass umgekehrt ein eintretender positiver Bestandtheil sich dem schon vorhandenen negativen möglichst zu nähern sucht. Die hierdurch hervorgerufene verschiedene Stellung der gleichen Bestandtheile in einer Verbindung bedingt die Ungleichheit der Abkömmlinge. Die folgenden graphischen Darstellungen zeigen z. B. deutlich die Verschiedenheit der Chlorbenzoësäure, welche direct aus Benzoësäure durch Behandeln mit Salzsäure und chlorsaurem Kali entstanden ist, und der Chlordracylsäure, die durch Oxydation des Chlortoluos entstanden ist, und, wie anzunehmen ist, der Chlorsalylsäure.



Chlorbenzoësäure; Chlordracylsäure; Chlorsalylsäure.

Bei der Chlordracylsäure hat sich das negative Cl beim Einführen in das Toluol möglichst nah an das positive CH3 begeben, und ist in der Stellung verharrt, als dies durch Oxydation in CO.OH übergeführt worden ist.

Die Annahme der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstofforte im Benzol führt zu der Folgerung, dass beim Vorhandensein von zwei gleichartigen, aber ungleich starken Bestandtheilen im Benzol beim Eintritt eines dritten gleichartigen Bestandtheils unter denselben Umständen nur eine neue Verbindung entstehen wird, da es einerlei ist, welche der beiden gleichwerthigen Stellen in der Nähe des schwächer gleichartigen Bestandtheils durch den hinzutretenden ersetzt wird. Nun zeigt sich aber, dass hier die Kekulé'sche Theorie uns in Stich lässt. Hübner und Ohly [1]) haben nämlich gefunden, dass aus

1) Ann. Chem. Pharm. 143, p. 232. Zeitschr. f. Chem. 1865, p. 547; u. 1866, p. 242.

der Brombenzoësäure, d. h. einem Benzol, in dem die ungleich negativen Bestandtheile COOH und Br für 2H eingetreten sind, beim Hinzutreten von NO^2 nicht eine, sondern zwei scharf von einander unterschiedene Bromnitrobenzoësäuren entstehen. Mecker [1]) hat gezeigt, dass diese beiden Säuren wieder ein und dieselbe Amidobenzoësäure liefern, was wieder mit der Theorie einer absoluten Verschiedenwerthigkeit der Wasserstoffatome des Benzols nicht in Uebereinstimmung wäre, da an denselben verschiedenen Orten, wo sich NO^2 in der α- und β-Bromnitrobenzoësäure befindet, auch NH^2 in den Amidobenzoësäuren bleiben muss. Doch vermuthet er, dass die Gleichheit seiner Amidobenzoësäuren nur eine scheinbare sei, dass sie in Wahrheit nur eine äusserst grosse Aehnlichkeit besitzen.

Hier stehen wir also vor Thatsachen, für welche die Anschauungsweise Kekulés keine genügende Erklärung mehr geben kann. Es ist daher nicht zu verwundern, dass andre Chemiker, in neuester Zeit besonders Baeyer [2]), eine der Kekuléschen in manchen Punkten widersprechende Ansicht über den Grund der Isomerieen aufgestellt haben. In seiner sehr bemerkenswerthen Abhandlung führt Baeyer mehrere Thatsachen an, die der Kekuléschen Ansicht widersprechen, dass z. B. im Chloräthyl ein zweites Cl grade an denjenigen Kohlenstoff geht, der schon mit Cl verbunden ist, während nach der Kekuléschen Theorie ein hinzukommendes Cl-Atom einen von einem schon vorhandenen Cl-Atom möglichst entfernten Ort aufsuchen müsste. Baeyer sagt dann, dass die Anziehung, welche auf ein H-Atom ausgeübt wird, die Resultante der Anziehungen aller andern Atome ist. Je nachdem die Wirkung eines eintretenden Cl-Atoms in demselben Sinne vor sich geht, wie die Resultante der vorhandenen Anziehungskräfte, oder im entgegengesetzten

1) Inaug. Dissert. Göttingen 1867.
2) Ann. Chem. Pharm. V. Suppl. Bd. 1. Heft; pag. 84.

Sinne, wird auch das Wasserstoffatom dadurch entweder befestigt oder gelockert werden. Im Chloräthyl ist der mit $\mathfrak{C}$Cl verbundene Wasserstoff gelockert und wird leichter angegriffen, als der des unversehrten Methyls. Dies erklärt sich dadurch, dass das Chlor den Wasserstoff stärker anzieht, als der Wasserstoff sich selber. Es wird also der noch vorhandene Wasserstoff stärker vom Kohlenstoff fortgezogen werden, als vorher und muss deshalb der Einwirkung eines zweiten Chloratoms um so leichter unterliegen. Nicht die Stabilität der zu bildenden Substanz darf unsre Vermuthungen bei einer chemischen Einwirkung leiten, sondern der Grad der Labilität, der den einzelnen Atomen durch ihre Umgebung aufgedrückt ist.

Dies ist in kurzem die Hypothese Baeyers, die mir in der That in mancher Beziehung wahrscheinlicher zu sein scheint, als die Kekulés.

So ist es denn von grosser Wichtigkeit, immer mehr Thatsachen anzuhäufen, um die Richtigkeit der einen oder der andern Theorie zu prüfen. Jede hierher gehörige Thatsache hat ausser dem Interesse, das für uns darin liegt, ein neues chemisches Individuum kennen zu lernen, ihren Werth besonders darin, ein Kriterium für die Richtigkeit der neuen Ideen zu sein.

Von besonderem Interesse erschien es, die drei isomeren Reihen, die Benzoë-Salyl- und Dracyl-Säurereihe in diesem Sinne zu untersuchen, weil wir durch zahlreiche Untersuchungen mit diesen Verbindungen besonders vertraut geworden sind, und weil sie ferner durch ihre grosse Beständigkeit zu solchen Untersuchungen gut geeignet sind.

Wird in ihnen für die den Wasserstoff vertretenden Bestandtheile wieder Wasserstoff eingeführt, so resultirt dieselbe Benzoësäure, während sie doch in den bisher bekannten isomeren Gliedern so sehr verschieden sind. Es bedarf daher einer möglichst weit gehenden Prüfung durch den Versuch, um einigen Aufschluss über die gegenseitige Stellung der Bestandtheile im Benzol zu er-

langen. Dazu bietet nun das Substituiren von Wasserstoff durch Chlor und nachheriges Nitriren einen einfachen Weg. Man kann so die Amido-Gruppe, wie es sich zeigen wird, an verschiedene Stellen in ein und dieselbe Mutterverbindung bringen, und die so gebildeten Verbindungen werden wichtige Rückschlüsse auf die Stellung der Bestandtheile in den isomeren Körpern zulassen.

Wir werden am Schlusse dieser Abhandlung sehen, dass indess weder die Kekulésche, noch die Baeyersche Theorie im Stande ist, den Thatsachen vollständig zu genügen.

I. Amidobenzoesäure aus der Chlordracylsäure.

Chlordracylsäure.

Um die erforderliche Menge Chlortoluol zu erhalten, wurde nach Vorschrift Beilsteins[1]) verfahren und Chlor in gut abgekühltes Toluol geleitet. Zur Erhöhung der Ausbeute wurde das von H. Müller zuerst zur Darstellung des Chlorbenzols gebrauchte Mittel auch hier angewandt und etwas Jod in das Toluol gethan.

Durch fraktionirte Destillation wurde nun das entstandene Chlortoluol von Chlorbenzyl und Dichlortoluol getrennt. Die bei 150°—160° übergegangene Portion wurde dann mit Schwefelsäure und saurem chromsauren Kali einige Tage lang am umgekehrten Liebig'schen Kühler gekocht, damit folgende Reaktion eintrat;

$$C^6H^4Cl(CH^3) + O^3 = C^6H^4Cl(COOH) + H^2O.$$

Der unangegriffen gebliebene Chlorkohlenwasserstoff wurde dann mit den Wasserdämpfen abdestillirt, und der übrige Inhalt des Kolbens nach starker Abkühlung abfiltrirt, so dass der grösste Theil der Säure auf dem Filter blieb. Aus dem Filtrat wurde durch kohlensaures Natron das Chromoxyd gefällt, das entstandene gelöste chlordracylsaure Natron mit schwefelsaurem und chromsauren Natron abfiltrirt, eingedampft und die Chlordracylsäure mit Salzsäure ausgefällt. Die Gesammtheit der Säure wurde nach einmaligem Umkristallisiren aus heissem Wasser vollständig rein erhalten. Sie zeigte den von den Ent-

1) Zeitschr. f. Chem. 1866. pag. 7.

deckern, Beilstein und Wilbrand[1]) angegebenen Schmelzpunkt von 237°.

Chlornitrodracylsäure.

Die Chlordracylsäure wurde vollkommen getrocknet in ein trockenes Becherglas gethan. Um sie zu nitriren wandte ich rauchende Salpetersäure an, die vorher durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure höchst concentrirt war. Wird die Säure im Becherglase mit dieser starken Salpetersäure übergossen, so findet schon in der Kälte eine rasche und heftige Einwirkung statt. Um die Säure aber vollständig zu nitriren, ist es nothwendig, die entstandene Lösung so lange zu kochen, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen und sie farblos geworden ist. Beim Erkalten und noch mehr beim Hinzufügen von kaltem Wasser scheidet sich dann die Chlornitrodracylsäure in schönen rhombischen Kristallen ab. Den Schmelzpunkt fand ich bei 181° liegend. Hübner und Schütze[2]) geben ihn für die auf dieselbe Weise erhaltene Säure zu 178°—180° an, für die Chlornitrodracylsäure, durch Oxydation des Chlornitrotoluols erhalten, die identisch mit der vorigen zu sein scheint, auf 180°—182°.

Chloramidodracylsäure.

Zur Reduktion der vorigen Säure in die Chloramidodracylsäure wurde Zinn und Salzsäure angewandt, und zwar in solchem Verhältniss, dass die Reaktion in folgendem Sinne vor sich gehen konnte:

$$C^6H^4Cl(NO^2)COOH + 6Sn + 6H\,HCl =$$
$$C^6H^4Cl(NH^2)COOH + 6SnCl + 2H^2O.$$

Zu dem in einem Kolben befindlichen Zinn und der trocknen Säure wurde concentrirte Salzsäure gegossen und dabei wohl darauf geachtet, dass die Reaktion nicht zu stürmisch vor sich ging, um ein Ueberschäumen und zu

---

1) Ann. Chem. Pharm. 128, 246.
2) Zeitschr. f. Chem. 1866, 615.

grossen Wasserstoff-Verlust zu verhüten. Später, wenn die Wasserstoff-Entwickelung zu unbedeutend vor sich geht, erwärmt man, bis alles Zinn gelöst ist. Dann wurde aus der mit Wasser verdünnten Masse das Zinnoxydulhydrat gefällt, abfiltrirt und der Niederschlag auf dem Filter sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen.

Da es sich herausstellte, dass die freie Chloramidodracylsäure in der Salzlösung nicht so sehr unlöslich ist, so wurde das Natronsalz im Filtrat ziemlich stark eingeengt. Dann wurde mit Essigsäure etwas sauer gemacht und mit essigsaurem Kupfer ein in ganz kleinen Kristallen sich abscheidendes grünes Kupfersalz gefällt, das an Lebhaftigkeit und Feuer der Farbe dem Schweinfurter Grün nichts nachgiebt.

Dies $[C^7H^3Cl(NH^2)O^2]^2Cu$ ist in Wasser sehr schwer löslich.

Dies schöne Salz analysirte ich vollständig und erhielt folgende Resultate:

1) 0,2250 Grm. gaben 0,3403 CO^2 = 0,093545 C
und 0,0544 H^2O = 0,006044 H
2) 0,2530 Grm. gaben 0,1735 AgCl = 0,04278 Cl
3) 0,2402 Grm. gaben 0,0456 CuO = 0,03646 Cu.

	Berechnet für $[C^7H^3Cl(NH^2)O^2]^2Cu$		Gefunden.		
			1.	2.	3.
C^{14}	168	41,54%	41,57%	—	—
H^{10}	10	2,48	2,69	—	—
Cl^2	71	17,55	—	16,909	—
N^2	28	6,92	—	—	—
O^4	64	15,82	—	—	—
Cu	63,4	15,67	—	—	15,18
	404,4	100			

Indem das Kupfersalz, in einem Becherglase mit Wasser angerührt, erwärmt wurde, leitete ich Schwefelwasserstoff zu, bis alles Kupfer in Schwefelkupfer verwandelt war. Aus der davon abfiltrirten Lösung wurde durch Aufkochen der Schwefelwasserstoff verjagt und auf dem Wasserbade bis zur Kristallisation eingedampft. Nach

mehrmaligem Umkristallisiren war die freie Chloramidodracylsäure hinreichend rein. Ebenso zweckmässig war es, die gelöste Säure durch Kochen mit kohlensaurem Barium oder Natrium in das sehr lösliche Barium- oder Natrium-Salz überzuführen, einzuengen und mit Salzsäure die Säure auszufällen.

Die Chloramidodracylsäure $C^6H^3Cl(NH^2)COOH$ bildet kurze, farblose, kleine Nadeln, die in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 212°

Ihre Elementaranalyse ergab folgende Zahlen.

0,206 Grm. $C^7H^4Cl(NH^2)O^2$ gaben 0,3635 CO^2 = 0,099135 C und 0,0625 H^2O = 0,006943 H.

	Berechnet.		Gefunden.
C^7	84	48,9%	48,22%
H^6	6	3,5	3,37
Cl	35,5	20,7	
N	14	8,1	
O^2	32	18,8	
	171,5	100	

Wird die Säure mit kohlensaurem Barium gekocht, so entsteht das sehr lösliche Bariumsalz $[C^7H^3Cl(NH^2)O^2]^2Ba$, das leicht farblos und in kleinen Kristallen erhalten wird. Dies Bariumsalz mit essigsaurem Blei gekocht, liefert neben essigsaurem Barium das

chloramidodracylsaure Blei. Dasselbe Salz entsteht leicht, wenn die mit Ammoniak abgestumpfte und vom überschüssigen Ammoniak durch Kochen befreite Säure mit essigsaurem oder kohlensaurem Blei behandelt wird. Es kristallisirt aus der heissen Lösung in schönen, glänzenden, langen Nadeln ohne Wasser. Die Bleibestimmung ergab folgendes Resultat:

0,141 Grm. gaben 0,0775 SO^4Pb = 0,0529 Pb

	Berechnet.		Gefunden.
$C^7H^3Cl(NH^2)O^2$	170,5	62,3%	—
Pb	103,5	37,7	37,6
	274	100	

Die Chloramidobenzoesäure, die Cunze und Hübner[1]) aus Nitrochlorbenzoesäure mittelst Schwefelammoniums dargestellt haben (beim Reduciren mit Sn und HCl erhielten sie gleich Amidobenzoesäure), zeigt, wie zu erwarten war, ganz andre Eigenschaften, als diese ihr isomere Säure. Jene schmilzt bei 145° bis 148°, kristallisirt in kleinen hellgelben Warzen. Ihr Bleisalz ist nur als kristallinischer Niederschlag beschrieben, während das chloramidodracylsaure Blei ausgezeichnet schön kristallisirt.

Säure $C^6H^4(NH^2)COOH$.

Wird die Chloramidodracylsäure mit Wasser angerührt und anhaltend mit Natrium-Amalgam durchgeschüttelt, bis das Amalgam lebhaft Wasserstoff entwickelt, so kann man dieser Säure alles Chlor entziehen. Nachdem ich sie so 3 Tage lang behandelt hatte, wobei ich theilweise gleich das Kupfersalz benutzt hatte, verdünnte ich die alkalische Lösung und filtrirte sie vom Quecksilber und Amalgam ab. Das Filtrat wurde mit Essigsäure bis zu einem geringen Ueberschuss versetzt und dann essigsaures Kupfer hinzugefügt, worauf ein lebhaft grünes, sehr schwer lösliches Kupfersalz niederfiel. Dies wurde auf einem Filter gesammelt und sorgfältig mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass der Niederschlag kein Cl mehr enthielt, verarbeitete ich ihn weiter zur Darstellung der freien Säure. Zu dem Zwecke rührte ich das Salz mit Wasser an, und zersetzte es unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff. Der H^2S wurde durch Aufkochen ausgetrieben, die Lösung vom Schwefelkupfer abfiltrirt, und die freie Säure im Wasserbade zur Kristallisation eingedampft. Durch 2 bis 3 maliges Umkristallisiren aus heissem Wasser erhält man die Amidosäure rein, wie folgende Elementar-Analyse zeigt:

1) Zeitschr. f. Chem. 1865, 496.

0,2082 Grm. gaben 0,4695 $\mathrm{C\Theta^2}$ = 0,128 C.
und 0,1075 $\mathrm{H^2\Theta}$ = 0,01194 H.

	Berechnet.		Gef.
$\mathrm{C^7}$	= 84	61,31%	61,51%
$\mathrm{H^7}$	7	5,11	5,7
N	14	10,22	
$\mathrm{\Theta^2}$	32	23,36	
	137	100	

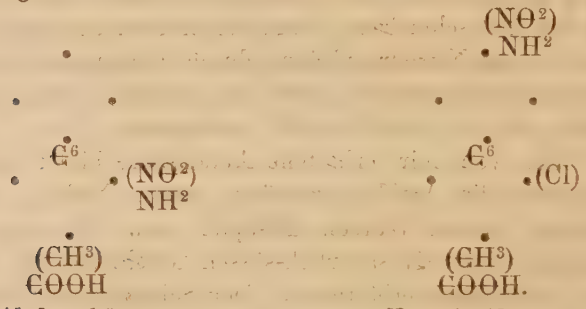
Diese Amidosäure unterscheidet sich schon in ihrer Kristallgestalt sehr wesentlich von der isomeren Säure, die von Beilstein und Wilbrand Amidodracylsäure, von Fischer Paraamidobenzoesäure genannt wird. Dieser beschreibt sie [1]) als gelbliche stark glänzende, haarförmige Kristalle, die bei 197° schmelzen. Jene beschreiben dieselbe Säure [2]), die sie aus Nitrodracylsäure durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure erhalten haben, als röthliche verschlungene Fäden, die bei 186° bis 187° schmelzen.

Die von mir erhaltene Amidosäure bildet nun aber ganz wie die Amidobenzoesäure kleine Nadeln, die zu dichten, harten Warzen gruppirt sind. Sie zeigt auch denselben intensiv säuerlich-süssen Geschmack und dieselben Löslichkeitsverhältnisse. Den Schmelzpunkt fand ich bei 2 verschiedenen Kristallisationen bei 173°—175°. Der Schmelzpunkt blieb auch nach dem Verflüchtigen durch Papier unverändert.

Es ist also zu vermuthen, dass diese Säure identisch ist mit der gewöhnlichen Amidobenzoesäure. Es leuchtet ein, dass sie verschieden sein muss von der Amidodracylsäure, die durch Oxydation und dann folgender Amidirung des Nitrotoluols erhalten wird, wenn man erwägt, dass hierbei nach der Kekuléschen Theorie das negative $\mathrm{N\Theta^2}$ sich in die Nähe des positiven $\mathrm{CH^3}$ im Benzol lagern wird, und dass das $\mathrm{NH^2}$ an der Stelle des $\mathrm{N\Theta^2}$ und das Carboxyl an der Stelle des Methyls sich befindet, während

1) Ann. Chem. Pharm. 127, p. 137.
2) Ann. Chem. Pharm. 128, p. 257.

bei der Bildung der Amidosäure aus Chlordracylsäure der Process in folgender Weise vor sich gehen mag. Bei der Darstellung des Chlortoluols lagert sich das negative Cl in die Nähe des $\mathrm{C}H^3$ und bleibt natürlich an der Stelle bei der Oxydation des Methyls zu Carboxyl. Das saure $N\Theta^2$ findet dann bei der Nitrirung schon 2 saure Bestandtheile vor und lagert sich möglichst fern von diesen. Die Stelle des $N\Theta^2$ bestimmt die des Amids. Wird jetzt das Cl entfernt, so ist es klar, dass jetzt das Amid möglichst weit von dem Carboxyl, steht während es in der Amidodracylsäure möglichst nah dem Carboxyl steht. Nachfolgende graphische Darstellungen werden diese Betrachtung noch erläutern.



Amidodracylsäure. Neue Amidosäure.

Zu weiterer Bestätigung der Identität dieser Amidosäure mit der gewöhnlichen Amidobenzoesäure wurden noch einige Verbindungen dargestellt, deren Beschreibung hier folgt.

Das Baryumsalz $[\mathrm{C}^7H^4(NH^2)O^2]^2Ba + 4H^2O$ entsteht, wenn man die wässerige Lösung der Amidosäure mit kohlensaurem Barium so lange digerirt, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Durch Eindampfen auf dem Wasserbade ist das sehr lösliche Salz nicht gut krystallisirt zu erhalten. Ein besserer Weg ist der, die wässerige concentrirte Lösung des Salzes mit einem ungefähr gleichen Volum Aether zu versetzen und dann so lange starken Alkohol hinzuzufügen, bis sich die Flüssigkeitsschichten mischen. Das Salz krystallisirt dann bald in

derben Nadelgruppen aus. Wird es noch mal aus starkem Alkohol umkristallisirt, in dem es schwer löslich ist, so bildet es sehr lange, farblose, glänzende Nadeln.

0,4839 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 140° getrocknet 0,0727 H^2O.

0,4112 Grm. gaben 0,2302 SO^4Ba = 0,13532 Ba

	Berechnet.			Gef.
$[C^7H^4(NH^2)O^2]^2$	272	66,5%	85,03	—
Ba	137	33,5		32,9
	409	100		
$4H^2O$	72		14,97	15,03
	481		100	

Das Kalksalz wie alle Erdensalze der Amidosäure sind leicht zersetzlich, deshalb schwer, besonders bei geringen Mengen, kristallisirt zu erhalten und zu analysiren.

Das Kupfersalz $[C^7H^4(NH^2)O^2]^2$ Cu ist, wie oben schon erwähnt wurde, ein lebhaft grünes, sehr schwer lösliches Pulver ohne Kristallwasser. Zur Kupferbestimmung wurde eine Menge Salz aus einer alkoholischen Lösung des Bariumsalzes mit essigsaurem Kupfer dargestellt. Einen Theil des anfangs erhaltenen Salzes, aus dem ich die freie Säure dargestellt hatte, hatte ich zu einer volumetrischen Stickstoffbestimmung benutzt, deren Zahlen hier auch folgen:

1) 0,3815 Grm. des Salzes gaben 26^{cc} N bei 9°,5 Temp. und 758^{mm} Barometerst. gleich 25,2^{cc} N bei bei 0° und 760^{mm} Druck.

2) 0,5787 Grm. gaben 0,0485 CuO = 0,0387 Cu.

Berechnet für $[C^7H^4(NH^2)^2O^2]^2Cu$			Gefunden.
C^{14}	168	50,09%	—
H^{12}	12	3,58	—
N^2	28	8,34	8,29
O^4	64	19,09	—
Cu	63,4	18,90	19,5.
	335,4	100	

Das Bleisalz $[C^7H^4(NH^2)O^2]^2Pb$ entsteht, wenn die Lösung des Ba- oder Na-Salzes mit essigsaurem Blei behandelt wird. Nachdem ein flockiger Niederschlag abfiltrirt worden war, schied sich ein schwer lösliches und aus kleinen, oft gelblich gefärbten, Nadeln bestehendes Salz ab. Die Nadeln gruppiren sich oft zu Kristallwarzen; bei langsamer Abscheidung aus concentrirter Lösung bilden sich auch stark glänzende Blättchen

0,061 Grm. des lufttrocknen Salzes nahmen bis 150° erwärmt an Gewicht nicht ab.

0,061 Grm. gaben 0,0385 $PbSO^4$ = 0,0263 Pb.

	Berechnet.		Gef.
$[C^7H^4(NH^2)O^2]^2$	272	56,8%	—
Pb	207	43,2	43,12
	479	100	

Schwefelsaure Admidobenzoesäure.

$[C^7H^4(NH^2)O^2]^2SO^2(OH)^2 + H^2O$. Diese Verbindung wurde theils aus dem Bariumsalze durch Erwärmen mit Schwefelsäure und Filtriren, theils durch Auflösen der reinen Amidosäure in warmer Schwefelsäure dargestellt. Beim Erkalten scheiden sich sehr schöne atlasglänzende Nadeln ab, die meist etwas röthlich gefärbt sind, durch Umkristallisiren aus heissem Wasser aber leicht rein zu erhalten sind. Sie sind in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 225°, für die wasserfreie Verbindung bei 230°.

0,6205 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung verloren bei 140° 0,0295 Grm. H^2O = 4,78%.

Die Formel verlangt 4,6% H^2O.

Eine Schwefelsäurebestimmung ergab:

Angewandte Menge: 0,591 Grm., lieferte 0,375 Grm. $BaSO^4$; = 8,712% S.

Die Formel verlangt 8,6%.

II. Amidobenzoesäure aus der Chlorsalylsäure.

Chlorsalylsäure.

In die auseinandergehenden verschiedenen Angaben, die über das Verhalten der Salicylsäure gegen fünffach Chlorphosphor gemacht waren, brachten zuerst Kolbe und Lautemann [1]) Klarheit, welche zeigten, dass die Reaktion hauptsächlich nach folgender Gleichung vor sich gehe

$$C^6H^4(OH)COOH + 2PCl^5 = 2PCl^3O + 2HCl + C^6H^4ClCOCl,$$

dass sich also vorzüglich das Chlorür der Chlorsalylsäure bilde.

Nach ihrer Vorschrift verfuhr ich zur Darstellung der Chlorsalylsäure. Die Salicylsäure wurde aus käuflichem Gaultheria-Oel, das bekanntlich fast ganz aus Salicylsäure-Methyl-Aether besteht, dargestellt. Durch Vermischen des Oels mit Natronlauge und Kochen der Masse wurde der Methyl-Alkohol vom salicylsauren Natron getrennt. Ersterer wurde abdestillirt, und aus letzterem wurde mit Salzsäure die Salicylsäure gefällt.

Die Salicylsäure wird jetzt, sehr gut gereinigt und vollkommen trocken, mit der berechneten Menge PCl^5 (2 Aeq.) in einer Retorte gemischt. Der Inhalt der Retorte verflüssigt sich, und unter Aufblähen entweicht Salzsäuregas in heftigem Strome. Der Inhalt wird jetzt abdestillirt, wobei eine farblose, rauchende Flüssigkeit übergeht. Es bleibt eine schwammige Kohle zurück. Das Destillat wird von mit übergangenem PCl^5 abgegossen und allmälig mit kaltem Wasser vermischt, womit es sich in Salzsäure, Chlorsalylsäure, Salicylsäure und Chlorsalyl-

1) Ann. Chem. Pharm. 115, 183.

trichlorid zerlegt. Letzteres sammelt sich als schweres Oel am Gefässboden an. Das Wasser erhitzt sich stark, und beim Erkalten gesteht die Lösung zu einem weissen Kristallbrei.

Die Scheidung der Chlorsalylsäure von der Salicylsäure gelingt am besten nach dem von Beilstein und Reichenbach [1]) angegebenen Verfahren, indem man durch Kochen mit Kalkmilch die Kalksalze darstellt. Salicylsaurer Kalk ist in Wasser sehr schwer, chlorsalylsaurer sehr leicht löslich. Aus der abfiltrirten Lösung wird die Chlorsalylsäure durch Salzsäure gefällt. Nach Umkristallisiren aus heissem Wasser ist sie rein. Ich fand stets den Schmelzpunkt 138°. Kekulé, Beilstein und Schlun [2]) geben ihn zu 137° an, Kolbe und Lautemann zu 140°.

Während der Dauer meiner Arbeit erschien eine Notiz von Kolbe [3]), welche eine einfachere Darstellung der Chlorsalylsäure empfiehlt. Nach dieser kann man die Darstellung der Salicylsäure und das langwierige sorgfältige Trocknen derselben umgehen, indem man das Gaultheriaoel direkt mit PCl^5 zusammenbringt, damit die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufe:

$$C^5H^5O^2CH^3O + 2PCl^5 = C^7H^4Cl^2O + C^2H^3Cl + HCl + 2POCl^3.$$

Ich habe indess gefunden, dass auch durch wiederholte Destillation des Gaultheriaoels der in demselben enthaltene Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Terpentinoels, Gaultherylen, der bisweilen in ziemlich beträchtlicher Menge im käuflichen Gaultheriaoel enthalten ist, nicht absolut daraus zu entfernen ist und durch seine Anwesenheit die folgenden Operationen sehr unangenehm macht, oder dass doch wenigstens die fortgesetzte Destillation des Gaultheriaoels reichlich so zeitraubend ist, als die Darstellung der reinen Salicylsäure. Bei wiederholt

1) Ann. Chem. Pharm. 132, 309.
2) Zeitschr. f. Chem. 1865, 141.
3) Ann. Chem. Pharm. 143, 194.

erforderlicher Darstellung der Chlorsalylsäure schlug ich deshalb wieder den älteren sichern Weg mit Erfolg ein

Chlornitrosalylsäure.

Diese Säure wurde aus der Chlorsalylsäure auf dieselbe Weise durch Kochen mit höchst concentrirter Salpetersäure dargestellt, wie die Chlornitrodracylsäure aus der Chlordracylsäure. Die Chlorsalylsäure wird indes noch schwerer nitrirt, als diese, und es ist anhaltendes Kochen mit Salpetersäure erforderlich. Durch öfteres Umkristallisiren gereinigt, bildet sie lange seideglänzende Nadeln, bisweilen auch ziemlich grosse dünne Platten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 161°, was mit der Beobachtung von Hübner und Schütze [1]), die auch ihre Salze untersucht haben, übereinstimmt.

Chloramidosalylsäure.

Wie bei dem oben für die Chloramidodracylsäure beschriebenen Verfahren wurde auch hier zur Amidirung der Chlornitrosalylsäure Zinn und Salzsäure angewandt, und das Zinn durch kohlensaures Natron entfernt. Die Chloramidosalylsäure ist so löslich, dass auch nach starkem Eindampfen des abfiltrirten Natronsalzes die Säure nicht gleich auf Zusatz von Salzsäure fiel. Neben ihrer grossen Löslichkeit in den Salzlösungen hat sie noch die üble Eigenschaft, sich sehr leicht zu bräunen und dadurch wenig zur Untersuchung geeignet zu werden. Ihre Darstellung bereitete mir deshalb manche Schwierigkeiten.

Das chloramidosalylsaure Natrium wurde vorsichtig auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und mit ganz concentr. Salzsäure übergossen. Das NaCl blieb als unlöslicher Niederschlag, von dem die Salzsäure-haltige Säurelösung abgegossen und zur Trockne verdampft wurde. Die in dem Kochsalz zurückgebliebene Säure wurde durch absoluten Alkohol ausgezogen. Ich erhielt eine braune

1) Zeitschr. f. Chem. 1866, 614.

lebhaft ins Grüne fluorescirende Lösung. Aus beiden Theilen war die Säure durch Umkristallisiren nicht rein zu erhalten. Ich vermischte ihre wässrige Lösung mit essigsaurem Blei, worauf ein Bleisalz niederfiel, das auch dunkel gefärbt war und durch öfteres Umkristallisiren nicht so rein zu erhalten war, dass eine Bleibestimmung ein Resultat von erwünschter Genauigkeit geliefert hätte.

Nach mehreren Versuchen erschien es zweckmässig, das Kupfersalz durch Fällen der wässrigen Lösung der Säure mit essigsaurem Kupfer darzustellen. Die homogene grüne Farbe des entstandenen Niederschlags bürgte schon für die Reinheit des Salzes. Die Analyse des Salzes lieferte folgende Resultate:

1) 0,258 Grm. gaben 0,39175 $C\Theta^2$ = 0,10683 C
und 0,0615 $H^2\Theta$ = 0,0068 H

2) 0,2085 Grm. gaben 0,0405 $Cu\Theta$ = 0,0323 Cu.

	Berechnet für $[C^7H^3Cl(NH^2)\Theta^2]^2Cu$		Gefunden.	
			1.	2.
C^{14}	168	41,54%	41,41%	—
H^{10}	10	2,48	2,64	—
Cl^2	71	17,55	—	—
N^2	28	6,92	—	—
Θ^4	64	15,82	—	—
Cu	63,4	15,67	—	15,44
	404,4	100		

Das Kupfersalz war nicht so leuchtend grün, wie das chloramidodracylsaure Kupfer, sondern etwas dunkler, doch hängt die Farbe wesentlich von der Grösse der gebildeten Kristalle ab; je grösser diese sind, desto dunkler ist die Farbe.

Um die freie Säure zu erhalten, wurde eine grössere Menge des Bleisalzes dargestellt und dies mit Schwefelsäure möglichst genau zersetzt. Die gelöste Säure wurde vom schwefelsauren Blei abfiltrirt und zur Kristallisation eingedampft. Durch öfteres Umkristallisiren aus heissem Wasser erhielt ich die Säure in ziemlich farblosen kleinen Nadeln, die, zwischen Uhrgläser durch Papier sublimirt, den Schmelzpunkt 212° zeigten, merkwürdiger Weise

denselben, den die Chloramidodracylsäure zeigt. Demnach scheinen diese Säuren gleich zu sein, da es mir indes, vorläufig wenigstens, weniger auf die Untersuchung dieser Säuren ankam, so habe ich sie nicht weiter auf ihre Identität geprüft.

Da es mir nicht recht gelingen wollte, die Chloramidosalylsäure ganz rein in grösseren Mengen zu erhalten, so haben die folgenden Zahlen nicht einen sehr hohen Grad von Genauigkeit erlangt.

1) 0,243 Grm. gaben 0,4515 $C\Theta^3$ = 0,1231 C
und 0,0865 $H^2\Theta$ = 0,00786 H
2) 0,1775 Grm. gaben 0,322 $C\Theta^2$ = 0,0878 C
und 0,067 $H^2\Theta$ = 0,0074 H
3) 0,24 Grm. gaben 0,223 AgCl = 0,055 Cl
4) 0.204 Grm. gaben 0,175 AgCl = 0,0433 Cl

Berechnet für $C^7H^4Cl(NH^2)\Theta^2$			Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
C^7	84	48,9%	50,65	49,46	—	—
H^6	6	3,5	3,23	4,19	—	—
Cl	35,5	20,7	—	—	22,92	21,22
N	14	8,1	—	—	—	—
Θ^2	33	18,8	—	—	—	—
	171,5	100				

Säure $C^6H^4(NH^2)C\Theta.\Theta H$.

Diese Amidosäure wurde aus der vorigen auf ähnliche Weise dargestellt, wie es oben für die Amidobenzoesäure aus Chloramidodracylsäure beschrieben ist.

Weil das chloramidosalylsaure Kupfer am leichtesten rein zu erhalten war, so benutzte ich dies Salz und nicht die freie Säure, um das Cl durch H zu ersetzen. Ich schüttelte das mit Wasser angerührte Salz anhaltend mit Natriumamalgam; und filtrirte dann die verdünnte alkalische Lösung nach einigen Tagen ab.

Um die freie Säure zu erhalten, stellte ich erst wieder durch Fällen mit essigsaurem Kupfer das Kupfersalz dar, welches einen lebhaft grünen, in Wasser unlöslichen Niederschlag bildet. Aus diesem Salze wurde das Kupfer

durch Schwefelwasserstoff entfernt, die vom Schwefelkupfer getrennte Lösung zur Kristallisation eingedampft und die erhaltene Säure aus Alkohol und heissem Wasser so lange umkristallisirt, bis die Kristalle farblos waren und so als rein betrachtet werden konnten. Die Säure scheidet sich aus der heiss gesättigten wässrigen Lösung beim Erkalten in kleinen, aus dünnen Nadeln bestehenden, harten Wärzchen oder Kügelchen ab. Ihre Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0,1915 Grm. der trocknen Säure gaben
0,42975 CO^2 = 0,1172 C
und 0,09475 H^2O = 0,0105 H.

	Berechnet für $C^7H^5(NH^2)O^2$		Gefunden.
C^7	84	61,31%	61,20%
H^7	7	5,11	5,49
N	14	10,22	—
O^2	32	23,36	—
	137	100	

Der Schmelzpunkt der Säure wurde bei 172°—174° gefunden. Denselben zeigte sie, wenn sie zwischen Uhrgläsern durch Filtrirpapier sublimirt war. Dieser Schmelzpunkt fällt, wie bei der Amidobenzoesäure aus Chlordracylsäure, merkwürdiger Weise mit dem der gewöhnlichen Amidobenzoesäure zusammen, so dass auch hier wieder eine Identität mit letzterer vermuthet werden darf.

Zu weiterer Prüfung der Identität wurden einige Verbindungen der Säure dargestellt.

Das Kupfersalz $[C^7H^4(NH^2)^1O^2]^2Cu$ ist ein ebenso lebhaft grünes, in Wasser und Alkohol unlösliches Salz wie das amidobenzoesaure Kupfer. Eine Kupferbestimmung ergab folgendes:

0,108 Grm. gaben 0,026 CuO = 0,02076 Cu

	Berechnet.		Gefunden.
$2[C^7H^4(NH^2)O^2]$	272	81,1%	—
Cu	63,4	18,9	19,22%
	335,4	100	

Das Bariumsalz $[C^7H^4(NH^2)O^2]^2Ba + 4H^2O$, wurde aus der reinen schwefelsauren Amidosäure durch Kochen mit kohlensaurem Barium erhalten. Das Salz ist sehr leicht löslich und konnte nur in der Art wie das amidobenzoesaure Barium aus Chlordracylsäure kristallisirt erhalten werden, indem man seine Lösung vollständig eindampfte auf dem Wasserbad und dann mit kochendem starken Alkohol aufnahm. In dem kochenden Alkohol ist das Salz nur schwer löslich und kristallisirt daraus in langen farblosen Nadeln. Ueberhaupt zeigt das Salz alle Eigenschaften des amidobenzoesauren Bariums aus Chlordracylsäure.

0,1713 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 140° getrocknet 0,0234 H^2O

0,1483 Grm. gaben 0,0852 SO^4Ba = 0,0501 Ba

	Berechnet.			Gefunden.
$[C^7H^4(NH^2)O^2]^2$	272	66,5%	85,03	—
Ba	137	33,5		33,77
	409	100		
$4H^2O$	72		14,97	13,4
	481		100	

Der Wassergehalt des Salzes wurde etwas zu niedrig gefunden, da dasselbe sein Wasser sehr leicht abgiebt. Doch lässt sich der Wassergehalt durch diese Bestimmung genügend feststellen.

Die Schwefelsäure-Verbindung. Die Amidosalylsäure löst sich leicht in verdünnter warmer Schwefelsäure. Die Lösung kann bis zum Kochen erhitzt werden, ohne dass sie sich zersetzt. Beim Erkalten scheiden sich daraus sehr schöne atlasglänzende Nadeln von schwefelsaurer Amidosalylsäure ab. Sind die Kristalle noch etwas gefärbt, so sind sie leicht durch Umkristallisiren aus Wasser rein zu erhalten. Die Verbindung ist in kochendem Wasser leicht, in kaltem, sowie in Alkohol ziemlich schwer löslich.

1) 0,14725 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten

Verbindung verloren bei 140° 0,0075 Grm. H^2O = 5,1% H^2O.

2) 0,1335 Grm. verloren bei 140° 0,00575 Grm. H^2O = 4,3% H^2O.

3) 0,13975 Grm. der bei 140° getrockneten Verbindung gaben 0,09 $BaSO^4$ = 0,01236 S = 8,844% S.

Hieraus berechnet sich die Formel:

$$[C^7H^4(NH^2)O^2]^2 . SO^2(OH)^2 + 1H^2O,$$

welche 4,6% H^2O und 8,89% S verlangt. Diese neutrale schwefelsaure Amidosalylsäure schmilzt bei 225°, wasserfrei bei 230°.

Wenn man diese Amidosalylsäure mit der Anthranilsäure aus Indigo vergleicht, mit der sie möglicherweise hätte gleich sein können, so sieht man gleich ihre grosse Verschiedenheit. Während diese Amidosalylsäure ganz wie die Amidobenzoesäure kristallisirt, denselben Schmelzpunkt 173° zeigt, während ihre Salze denen der Amidobenzoesäure vollständig gleichen, so dass an einer Identität dieser Säuren kaum zu zweifeln ist, hat die Anthranilsäure nach Fritzsche [1]), der sie zuerst dargestellt hat, den Schmelzpunkt bei 135°, nach Gerland [2]) bei 132°. Sie kristallisirt in langen, stark glänzenden, flachen Säulen, oder aus heisser concentrirter Lösung in zarten Blättchen. Ihr Bariumsalz bildet in Wasser schwer lösliche Blättchen, ihre Schwefelsäure-Verbindung concentrisch vereinigte Nadeln [3]).

Die Amidosalylsäure muss die NH^2-Gruppe an der Stelle des Chlors in der Chlorsalylsäure haben. Die eben beschriebene Amidosäure hat dies aber natürlich nicht, und sie könnte nur dann nach der Ansicht von Kekulé gleich sein mit der Anthranilsäure, welche für die Amidosalylsäure gehalten wird, wenn die Amid-Gruppe an einer gleichartigen oder zu dem Carboxyl der Säure symmetrischen Stelle stände.

1) Ann. Chem. Pharm. 39 83.

2) Ann. Chem. Pharm. 86. 147.

3) Kubel, Ann. Chem. Pharm. 102. 238.

III. Gewöhnliche Amidobenzoesäure.

Zur besseren Vergleichung der im I. und II. Theil dieser Abhandlung beschriebenen Amidosäuren mit der gewöhnlichen Amidobenzoesäure stellte ich diese selbst noch dar, da die Angaben über dieselbe und ihre Verbindungen in mancher Beziehung ungenügend erschienen.

Reine Benzoesäure wurde durch Kochen mit höchst concentrirter Salpetersäure nitrirt. Beim Vermischen der Flüssigkeit mit kaltem Wasser gestand sie sofort zu einem Kristallbrei. Um etwa vorhandene unangegriffen gebliebene Benzoesäure von der Nitrobenzoesäure zu trennen, wurde die Kristallmasse gelöst und mit kohlensaurem Barium gekocht. Das benzoesaure Barium ist leichter löslich, als das nitrobenzoesaure Barium. Was daher aus der vom kohlensauren Barium abgegossenen Lösung zuerst kristallisirte, wurde von der Mutterlauge getrennt, in Wasser gelöst und durch Salzsäure die Nitrosäure abgeschieden.

Wie bei den vorigen Säuren wurde auch hier zum Amidiren Zinn und Salzsäure angewandt, und das Zinn durch kohlensaures Natron entfernt. Die abfiltrirte Lösung von amidobenzoesaurem Natrium wurde mit Essigsäure etwas sauer gemacht; und dann wurde mit essigsaurem Kupfer das schön grüne unlösliche Kupfersalz dargestellt. Dies wurde mit Wasser angerührt und das Kupfer durch H^2S gefällt. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Kristalli-

sation eingedampft. Ich erhielt röthlich gefärbte Kristallwarzen, die durch Umkristallisiren gereinigt wurden. Diese, wie die durch Papier zwischen Uhrgläsern sublimirte Säure zeigte den Schmelzpunkt 172°—174°, ganz denselben, wie er für die Amidosäuren aus Chlordracyl- und Chlorsalyl-Säure gefunden war. Alle diese Amidosäuren färben sich ein wenig beim Schmelzen.

Amidobenzoesaures Barium. $[C^7H^4(NH^2)O^2]^2Ba + 4H^2O$. Die reine Säure wurde in Wasser mit reinem kohlensauren Barium gekocht, abfiltrirt und stark eingedampft. Die concentrirte Lösung wurde mit Aether und Alkohol vermischt, worin das Salz schwer löslich ist und zur Kristallisation gebracht. Das Salz bildet lange farblose Nadeln die an der Luft nicht zerfliesslich sind, wie man es oft angegeben findet.

0,85775 Grm. verloren bei 140° getrocknet, 0,13175 H^2O
0,726 Grm. des entwässerten Salzes gaben 0,4125 $BaSO^4$ = 0,2425 Ba.

	Berechnet.			Gefunden.
$[C^7H^4(NH^2)O^2]^2$	272	66,5%	85,03	—
Ba	137	33,5		33,4
	409	100		
$4H^2O$	72		14,97	15,3
	481		100	

In verbreiteten Lehrbüchern, wie in dem von Kolbe, Limpricht u. A. ist das Salz als ohne Wasser kristallisirend beschrieben.

Amidobenzoesaures Calcium. $[C^7H^4(NH^2)O^2]^2Ca + 3H^2O$, wurde erhalten durch Kochen der Säure mit Kalkmilch oder kohlensaurem Kalk. Die filtrirte Lösung wurde dann mit Alkohol und Aether versetzt. Man erhält dann zunächst einen flockigen Niederschlag von etwas Kalkhydrat. Aus der von diesem befreiten Lösung scheidet sich nach einiger Zeit das Kalksalz in sehr grossen, wohl ausgebildeten farblosen Tafeln und breiten

Nadeln ab. Doch kann das Salz nur aus grössern Mengen seiner Lösung leicht und gut kristallisirt erhalten werden.

0,462 Grm. verloren bei 140° 0,073 H^2O = 15,8%
0,38575 Grm verloren bei 140° 0,05775 H^2O = 14,9%
0,389 Grm. gaben 0,069 CaO = 0,049286 Ca.

	Berechnet.			Gefunden.
$[C^7H^4(NH^2)O^2]^2$	272	87,2	85,25	—
Ca	40	12,8		12,68
	312	100		
$3H^2O$	54	14,75		14,9—15,3
	366	100		

Bisher ist von dem Salze gesagt, es bilde feine weisse, an der Luft sich roth färbende Nadeln ohne Kristallwasser.

Amidobenzoesaures Blei. $[C^7H^4(NH^2)O^2]^2Pb$ wurde erhalten, wenn die Lösung des Bariumsalzes mit essigsaurem Blei gekocht wurde. Es ist ein schwer lösliches, aus kleinen weissen Kristallnadeln bestehendes Pulver. Es kristallisirt ohne Wasser. Die Kristalle sind meist zu Gruppen vereinigt.

0,279 Grm. gaben 0,177 $PbSO^4$ = 0,1201 Pb

	Berechnet.		Gefunden.
$[C^7H^4(NH^2)O^2]^2$	272	56,8%	—
Pb	207	43,2	43,04
	479	100	

Dies Salz ist bislang noch nicht dargestellt gewesen. Es gleicht durchaus dem im I. Theil beschriebenen amidobenzoesauren Blei aus Chlordracylsäure.

Schwefelsaure Amidobenzoesäure. $[C^7H^4(NH^2)O^2]^2$, $SO^2(OH)^2 + 1H^2O$. Sie wurde durch Auflösen von Amidobenzoesäure in Schwefelsäure dargestellt. Sie bildet sehr schön glänzende, lange, farblose Nadeln, die in reinem Zustand in kochendem Wasser

leicht, in kaltem schwer löslich sind. Ihre wässrige Lösung besitzt einen intensiv süssen Geschmack.

0,12075 Grm. lufttrocken verloren bei 140°
0,00575 H^2O = 4,76%.

0,474 Grm. lufttrocken verloren bei 140°
0,022 H^2O = 4,6%.

0,452 Grm. bei 140° getrocknet gaben 0,2885 $BaSO^4$
= 0,0397 S = 8,79%.

Die Formel verlangt 8,89% S und 4,6% H^2O. Diese Verbindung ist von einigen Chemikern als mit $2H^2O$, von andern als mit $1^1/_2$ H^2O kristallisirend beschrieben.

Ihr Schmelzpunkt liegt, wie der der entsprechenden Verbindungen aus Chlorsalyl- und Chlordracylsäure bei 225°, und der von der entwässerten Verbindung bei 230°.

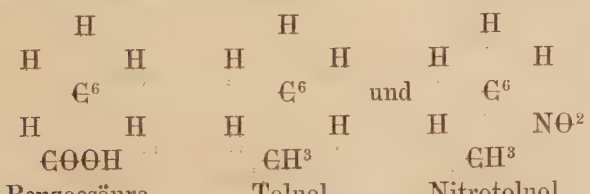
Stellt man die hier aufgeführten Beobachtungen über die 3 Amidosäuren zusammen, so kommt man zu dem für die Lehre von den isomeren Verbindungen ebenso wichtigen wie auffälligen Schluss, dass diese Säuren alle identisch sind. Vorläufig wenigstens muss dies behauptet werden; ich will indes dahin gestellt sein lassen, ob im Laufe der Zeit nicht noch geringe Unterschiede entdeckt werden können.

Nachfolgende Tabelle stellt die bekannten Amidobenzoesäuren zu besserer Vergleichung einiger Eigenschaften zusammen:

$C^6H^4(NH^2)C\Theta\Theta H$		Schmelzp.	Schwefels. Verbindg.	Ba-Salz
Amidobenzoesäure aus Nitrobenzoes.	Kristall-Warzen.	172—174°	krist. mit $1H^2\Theta$ S. P. 225°	leicht lös. mit $4H^2\Theta$
Amidobenzoesäure aus Chlornitrodracylsäure	Kristall-Warzen.	172—174	krist. mit $1H^2\Theta$ S. P. 225°	leicht lös. mit $4H^2\Theta$
Amidobenzoesäure a. Chlornitrosalyls.	Kristall-Warzen.	173	krist. mit $1H^2\Theta$ S. P. 225°	leicht lös. mit $4H^2\Theta$
Amidodracylsäure	Haarförm. Nadeln.	197° [1])		
Amidosalylsäure (Anthranilsäure).	Flache Säulen od. Blättchen	132—135°	concentr. vereinigte Nadeln ohne $H^2\Theta$	schwer lösl. Blättchen

Es ist also hiernach anzunehmen, dass die 3 obern Amidosäuren gleich sind. Unsre bisherigen Ansichten über die Isomerie lassen aber nach der Entstehungsweise der Säuren ein ganz anderes Resultat voraussehen. Verfolgt man die Ansicht von Kekulé, nach welcher sich die Bestandtheile einer Verbindung möglichst fern stellen, wenn sie chemisch gleichartig sind, so kommt man zu Schlüssen, die den dargelegten Beobachtungen nicht entsprechen.

Nachfolgende graphische Darstellungen sind vielleicht besser geeignet, diesen Satz zu erläutern, als es eine Erklärung in Worten sein dürfte.



1) 187°, Beilstein.

Nitrobenzoesäure

Nitrodracylsäure od. Paranitrobenzoesäure

Amidobenzoesre

Amidodracylsre

und wahrscheinl.

Amidosalylsre (Anthranilsre).

Chlorbenzoesre

Chlordracylsre

und wahrscheinl.

Chlorsalylsre

α Chlornitrodracylsäure

β Chlornitrodracylsäure

Chlornitrosalylsäure.

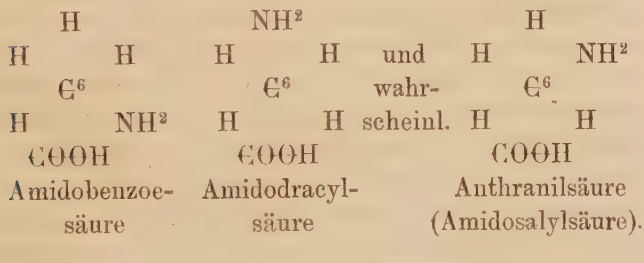
Amidobenzoesäure

Anthranilsäure (Amidosalylsäure)

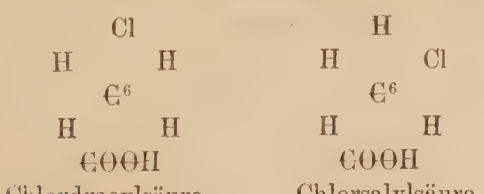
Anthranilsäure

Man sieht, dass die Chlordracylsäure der Theorie gemäss 2 verschiedene Chlornitrodracylsäuren liefern könnte. Für die mit α bezeichnete Säure, welche Amidobenzoesäure giebt, stimmt die Theorie mit der Beobachtung überein. Dagegen reicht sie nicht aus für die mit β bezeichnete Säure, sowie für die Chlornitrosalylsäure, wenn wir annehmen, dass die oben angeführte Formel der Anthranilsäure (vielleicht gleich der Amidosalylsäure) die richtige ist, wobei dann noch zu berücksichtigen ist, dass für diese Formel das NH^2 nach Kekulé an 2 Plätzen stehen kann, wenn diese nur symmetrisch zu dem Carboxyl sind, ohne dass Unterschiede stattfinden könnten. Die Ansicht von Baeyer entzieht sich zum grössten Theil der Prüfung durch den Versuch, da wir keine Mittel besitzen, die Richtungen der chemischen Anziehungskräfte und ihre Resultante zu bestimmen, da wir überhaupt nur die relativen Beziehungen, nicht aber die örtliche Lage der Atome kennen lernen können. Wir können hier also nur prüfen, ob die chemisch ungleichartigen Verbindungsbestandtheile sich, wie Baeyer annimmt, in diesen Fällen möglichst entfernt stellen.

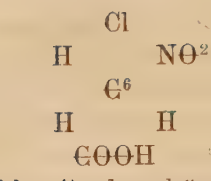
Es ergiebt sich dann:



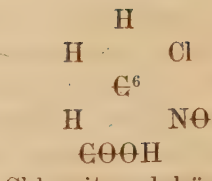
Amidobenzoesäure — Amidodracylsäure — Anthranilsäure (Amidosalylsäure).



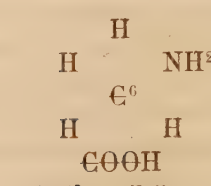
Chlordracylsäure — Chlorsalylsäure



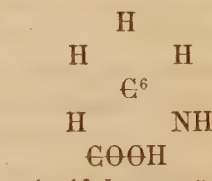
Chlornitrodracylsäure



Chlornitrosalylsäure.



Anthranilsäure



Amidobenzoesäure.

Man sieht, dass auch diese Ansicht nur für den einen Fall der Chlorsalylsäure genügt, und nicht für die Chlordracylsäure, da die einzig passende Annahme, dass das NO^2 in der Chlornitrodracylsäure näher an das Carboxyl, als an das negativere Chlor trete (nach Baeyerscher Theorie), wegen andrer Thatsachen nicht zutreffend erscheinen kann. Wir kommen so zu dem wichtigen Schluss, dass die jetzigen Ansichten über Isomerie nicht genügen. Es sind durch den Versuch mehr derartige Atomvertretungen auszuführen, um, auf einem genügenden Material fussend, neue erweiterte Anschauungen zu gewinnen.

Immerhin bleibt aber Kekulé dass grosse Verdienst, zuerst in eingehender Weise auf die gegenseitige Stellung der Bestandtheile, die gleichartig gestellte Wasserstoffatome vertreten, Rücksicht genommen zu haben, während Baeyer mit Recht darauf aufmerksam macht, dass oft chemisch gleichartige Bestandtheile in Kohlenwasserstoffen benachbarte Plätze einnehmen, und er dieser Beobachtung einen leitenden Gedanken zu Grunde legt.

Anhang.

Ueber Gaultherylen.

Bei der Darstellung der Salicylsäure aus käuflichem Gaultheriaoel erhielt ich nach dem Vermischen des Oels mit Kalilauge bei der Destillation neben Wasser und Holzgeist geringe Mengen des im Gaultheriaoel des Handels sich vorfindenden Kohlenwasserstoffs von der Zusammensetzung des Terpentinoels. Aus einem besonders dunkeln Gaultheriaoel erhielt ich eine verhältnismässig bedeutende Menge dieses Gaultherylens. Ich sah mich dadurch veranlasst, dieses Terpen etwas näher zu untersuchen, soweit die Menge des Körpers ausreichen mochte.

Es liegt über das Gaultherylen nur eine Angabe von Cahours [1]) vor, der es analysirt, seine Dampfdichte bestimmt und einige Eigenschaften aufgezählt hat.

Ich trennte das Gaultherylen vom Wasser durch Abheben des leichtern Kohlenwasserstoffs, reinigte es durch Schütteln mit Chlorcalcium möglichst von dem noch anhaftenden Wasser und unterwarf es der fraktionirten Destillation, zuletzt über metallischem Natrium. Im Destillirkolben blieb hierbei ein bedeutender theerartiger Rückstand, der beim Digeriren mit warmem Wasser eine schwarze alkalische Flüssigkeit lieferte, aus der Salzsäure einen schwarzen, zur Untersuchung nicht geeigneten Theer fällte.

1) Ann. de Chim. et Phys. 3 sér. T. X, 327 im Ausz. Ann. Chem. Pharm. 52, 331.

Das Destillat erhielt ich zuletzt, allerdings in nur geringer Quantität, bei 160° constant siedend. Es ist, wie es schon Cahours beschrieben hat, ein farbloses, leicht bewegliches Oel von nicht unangenehmem Geruch, der durchaus verschieden von dem des Terpentinoels ist.

Eine Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0,44625 Grm. gaben 1,44155 CO^2 = 0,39315 C
und 0,477 H^2O = 0,053 H

Berechnet für $C^{10}H^{16}$			Gef.
C^{10}	120	88,23%	88,15%
H^{16}	16	11,77	11,86
	136	100	

Eine Dampfdichtebestimmung wurde nach der Dumas'schen Methode ausgeführt und hatte folgendes Ergebnis:

Temperatur der Luft	20°,5
Barometerstand	749mm
Temperatur d. Bades beim Zuschmelzen	222° = 219°,2 des Lufttherm.
Gewicht des Ballons mit Luft . . .	41gr,2266
Gew. d. Ballons mit Gaultherylen-Dampf	41gr,909
Volum des in den Ballon eingedrungenen Quecksilbers	270cc
Zurückgebliebene Luft	0

Hieraus berechnet sich das specifische Gewicht des Dampfes = 474 und das Molekulargewicht = 136, 8912, was mit der Berechnung für $C^{10}H^{16}$ = 136 übereinstimmt.

Ich versuchte noch, das Gaultherylen zu oxydiren. Die Oxydation mittelst sauren chromsauren Kalis und Schwefelsäure war aber so tief eingreifend, dass keine zur Untersuchung geeignete Verbindungen erhalten wurden.

Da die Terpene mit Salzsäure charakteristische Verbindungen einzugehen pflegen, so führte ich auch einen dahin zielenden Versuch aus. Beim Einleiten von Salzsäuregas absorbirte das Gaultherylen unter Erwärmung viel Gas. Die Masse bräunte sich und wurde zuletzt fast

schwarz. Diese Flüssigkeit wurde mit Chlorcalcium geschüttelt und öfters destillirt. Zuletzt erhielt ich ein farbloses Produkt, das ähnlich wie Kampher riecht. Es ging zwischen 100° und 185° über. Zu einer fraktionirten Destillation, um einen Körper von constantem Siedepunkt zu erhalten, hatte ich nicht Material genug. Aus demselben Grunde konnte ich keine Analyse davon machen. Das Chlor wurde nachgewiesen durch Erhitzen der Flüssigkeit mit Natrium und Fällung des Chlors mit Silberlösung.